

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多数の中空糸膜を束状に引き揃えてなる中空糸束の両端を盤状のポッティング材で接着固定してなり、該中空糸束の一端側において、各中空糸膜の先端はポッティング材の端面に露出して開口しており、該中空糸束の他端側において、各中空糸膜の先端はポッティング材中に埋没して封止されている中空糸膜モジュールにおいて、

該他端側のポッティング材は、中空糸束の内部側の領域において盤厚み方向に貫通する開口が設けられており、かつ、該中空糸束には、両端のポッティング材同志の間に部分に、該開口に臨む空間部が、中空糸束長手方向に延設されていることを特徴とする中空糸膜モジュール。

【請求項2】 請求項1に記載の中空糸膜モジュールを用いて、流体の分離を行なう方法であって、前記他端側のポッティング材に設けられた開口を流体の導入口又は抜き出し口として分離を行なうことにより、前記中空糸束外周表面での中空糸束半径方向の流体線速度が0.025 cm/sec以上 の流体流量を得ることを特徴とする分離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は中空糸膜モジュール及びそれを用いた分離方法に関するものであり、詳しくは、気-気分離、気-液分離、液-液分離又は浸透気化法、蒸気透過法による分離操作を行なう際の、中空糸膜モジュール内部の流体の滞留又は偏流に伴う分離性能の低下を防止して、高い分離効率にて分離を行なうことを可能とする中空糸膜モジュール及びそれを用いた分離方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、中空糸膜を利用した分離技術の開発が進み、例えば、ガス分離用、逆浸透用、浸透気化用、限外汎過用などの中空糸膜が提案され、実用に供されている。これからの中空糸膜の一本一本は、通常、合成樹脂によって成形された径が0.5~2mm程度のストロー状の中空の糸であり、その表面に分離機能を有し、分離すべき物質を糸の内側と外側に分離するものである。

【0003】 中空糸膜を用いて実際に分離操作を行なう場合には、通常、図3に示す如く、数100~数1000本の中空糸膜1を束ねて束体(中空糸束)2とし、この中空糸束2の少なくとも一方の端部において中空糸膜1の先端を開口させた状態で、両端をポッティング材3(3A, 3B)により接着固定することにより中空糸膜モジュール4を組み立て、この中空糸膜モジュール4をモジュール容器5に収納して使用する。

【0004】 なお、図3に示すものは、中空糸束の一端(ポッティング材3A側)においてのみ中空糸膜の先端をポッティング材3Aの端面から露出させることにより

開口させたものであり、この中空糸膜モジュール4はリング6によりモジュール容器5内に固定されている。

【0005】 モジュール容器5には被処理流体の導入口5A、透過流体の抜き出し口5B及び非透過流体の抜き出し口5Cが設けられており、導入口5Aからモジュール容器5内に導入された被処理流体は、中空糸膜モジュール4の中空糸膜1表面に接触して分離され、透過流体は中空糸膜1の内部を通って抜き出し口5Bより抜き出される。一方、非透過流体は抜き出し口5Cより抜き出される。

【0006】 このような中空糸膜モジュールによる分離処理において、図示の如く、中空糸膜モジュール4は多数の中空糸膜1を束ねてなるため、処理すべき流体をその膜表面に均一に分散供給することは容易ではない。このため、従来の中空糸膜モジュールのうち、図3に示すような、中空糸膜1の一端のみを開口した状態とした片端開口型のものでは、ストロー状の中空糸膜1の外側に被処理流体を流すため、中空糸束2内部で流体の滞留又は偏流を招きやすい。しかして、中空糸膜1の周囲に流体が滞留すると、中空糸膜モジュール4の分離性能が低下する。即ち、流体の滞留部では当初分離現象が進むが、経時的に非透過流体の濃度は濃く、透過流体の濃度は薄くなり、分離操作に不利な条件に移向してしまう。また、流体の偏流により中空糸膜表面の流体流速が遅くなる部分では、膜表面の一次側境膜が厚くなり、透過流体の物質移動の妨げとなる。この場合、流体は中空糸束2の中空糸膜と平行方向に流れやすく、中空糸束2の半径方向には殆ど流れない。通常、この半径方向の流速は0.01 cm/sec未満である。

【0007】 そこで、流体の滞留又は偏流を防止するために、中空糸膜モジュールの中空糸膜の両端を開口した状態で、多数の中空糸膜を束ね、ストロー状の中空糸膜の内側に流体を均一に分散させて供給する両端開口型のものが提供されている。しかし、この両端開口型のものは流体が中空糸膜の内側を流れることにより、中空糸膜が膨潤しやすく、中空糸膜と中空糸膜との間のポッティング材が希薄となった束体の端面部において、中空糸膜の膨潤応力による割れが発生しやすいという欠点を有している。

【0008】 このようなことから、従来、中空糸膜の間に流体の流路を確保するため、各中空糸膜を意図的に距離を開けて配列したり、バッフルを入れる方法が考案されている(特開昭55-134068、特公昭49-46711)。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記方法では各中空糸膜間に一定の距離を開けるために、モジュール容積当りの中空糸膜数、即ち、膜総面積が最密充填した場合に比べて大幅に減少し、モジュール容積当りの分離性能が小さくなり、結果として、所要分離性能に

対する分離装置の寸法が相対的に大きなものとなるという欠点がある。

【0010】本発明は上記従来の問題点を解決し、流体の滞留又は偏流を招きやすい片端開口型中空糸膜モジュールを用いる分離方法において中空糸の束体内に流体を均一に分散させ、かつ、中空糸表面での流体線速度を確保し、中空糸膜モジュールの分離性能を向上させる中空糸膜モジュール及びそれを用いた分離方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】請求項1の中空糸膜モジュールは、多数の中空糸膜を束状に引き揃えてなる中空糸束の両端を盤状のポッティング材で接着固定してなり、該中空糸束の一端側において、各中空糸膜の先端はポッティング材の端面に露出して開口しており、該中空糸束の他端側において、各中空糸膜の先端はポッティング材中に埋没して封止されている中空糸膜モジュールにおいて、該他端側のポッティング材は、中空糸束の内部側の領域において盤厚み方向に貫通する開口が設けられており、かつ、該中空糸束には、両端のポッティング材同志の間の部分に、該開口に臨む空間部が、中空糸束長手方向に延設されていることを特徴とする。

【0012】請求項2の分離方法は、請求項1に記載の中空糸膜モジュールを用いて、流体の分離を行なう方法であって、前記他端側のポッティング材に設けられた開口を流体の導入口又は抜き出し口として分離を行なうことにより、前記中空糸束外周表面での中空糸束半径方向の流体線速度が0.025cm/sec以上 の流体流量を得ることを特徴とする。

【0013】以下に本発明を図面を参照して詳細に説明する。

【0014】図1 (a) は本発明の中空糸膜モジュールの一実施例を示す縦断面図、図1 (b) は図1 (a) のb-b線に沿う横断面図である。図2は図1に示す中空糸膜モジュールによる分離方法を示す断面図である。

【0015】図1に示す如く、本実施例の中空糸膜モジュール10は、多数の中空糸膜1を束状に引き揃えてなる中空糸束2の両端を、この中空糸束2の一端側2Aにおいては、各中空糸膜1の先端がポッティング材(以下「開口端側ポッティング材」と称する場合がある。)3Aの端面に露出して開口するように、一方、中空糸束2の他端2B側においては、各中空糸膜1の先端がポッティング材(以下「封止端側ポッティング材」と称する場合がある。)3B中に埋没して封止されるように、盤状のポッティング材3(3A, 3B)で接着固定してなるものである。しかして、封止端側ポッティング材3Bには、中空糸束2の内部側の領域、本実施例においては、中空糸束2の略軸芯部位において盤厚み方向に貫通する開口3aが設けられており、また、中空糸束2は、両端のポッティング材3A, 3B同志の間の部分にこの開口

3aに臨む空間部7が、中空糸束2の長手方向に延設するように設けられている。

【0016】即ち、中空糸束2は、中空糸膜1が、軸芯部に空間部7が形成された、肉厚の筒状に束ねられたものである。なお、本実施例において、中空糸束2の最外周及び最内周部分においては、中空糸束の形状を維持するための支持体として、中空糸膜1と同一の材料で形成された中実糸8よりなる簾状の支持体が設けられている。

【0017】このような中空糸膜モジュール10は、その使用にあたって、図2に示す如く、適當な形状及び構成のモジュール容器5に収納して使用される。

【0018】図2に示すモジュール容器5は、被処理流体の導入口5A及び非透過流体の抜出口5Cを有する本体部5aと、透過流体の抜出口5Bを有する蓋状部5bとからなり、本体部5aと蓋状部5bとは、各々のフランジ部で中空糸膜モジュール10の開口端側ポッティング材3A及びOリング6A, 6Bを介在させてボルト11A, 11Bで接合されている。一方、本体部5aの導入口5Aには、被処理流体の供給管9が挿入されており、この供給管9の基端側のフランジ部と導入口5Aのフランジ部とが、Oリング6Cを介在させてボルト11C, 11Dで接合されている。また、供給管は先端が中空糸膜モジュール10の空間部7内に達するように設けられており、空間部7と中空糸膜モジュール10外部との流体の短絡を防止する目的で、封止端側ポッティング材3Bの開口3aに、Oリング6Dを介して密着固定されている。なお、この部分はOリング6Dを用いる他、供給管9と封止端側ポッティング材3Bとを接着することによりシールしても良い。

【0019】このような中空糸膜モジュールを用いて本発明の方法に従って流体の分離を行なうには、被処理流体をモジュール容器5の導入口に設けた供給管9を経て中空糸膜モジュール10の空間部7に供給する。空間部7に供給された被処理流体は、中空糸束2の内周面から外周面方向へ流れ、その間で、中空糸膜1を透過する成分は中空糸膜1の内部を通り抜出口5Bから排出される。一方、中空糸膜1を透過しない成分は中空糸膜1間を通り中空糸束2の外周部に達し、抜出口5Cから排出される。

【0020】本発明の方法においては、このような流体の分離において、中空糸束2の外周表面での中空糸束半径方向の流体線速度が0.025cm/sec以上、好ましくは0.1cm/sec以上となるような流体流量を確保する。このような流体線速度を確保することにより、中空糸束2の内部の領域を有効に活用して、効率的な分離を行なうことが可能とされる。

【0021】なお、本発明において、中空糸束外周表面での中空糸束半径方向の流体線速度(以下、単に「流体線速度」と称す。)とは、(中空糸束外径-中空糸膜外

径×中空糸束の最外周の中空糸本数)×中空糸束長=外周表面開孔面積を算出し、中空糸膜モジュールへの流体供給量をこの外周表面開孔面積で除した数値である。

【0022】上記流体線速度を確保するためには、例えば、図1、2に示す中空糸膜モジュールを用いて後掲の実施例の如く、一定量以上の流体供給量で処理すれば良い。しかし、中空糸膜の分離性能や分離目的によって、分離すべき流体の供給量が流体線速度を確保するのに必要な供給量より少なくなる場合が多くある。このような場合には、非透過流体又は透過流体の一部を循環させることにより中空糸膜モジュールへの必要供給量を確保すれば良い。図7に非透過流体を循環させるプロセスの一例を示す。図7において、41は混合流体加熱器、42は中空糸膜モジュールを内蔵する膜モジュールユニット、43は透過流体凝縮器、44は2次側真空ポンプ、45は混合流体循環ポンプである。配管46より導入された被処理流体は、加熱器41配管47を経て膜モジュールユニットに供給され、透過流体はポンプ44で吸引されて配管48より抜き出され、凝縮器43、配管49を経て系外へ排出される。一方、非透過流体は配管50より抜き出され、その一部は配管51、ポンプ45を経て、被処理流体導入用配管46に循環され、残部は配管52を経て系外へ排出される。

【0023】なお、図2に示す実施例においては、供給管9を設けて中空糸膜モジュール10の封止端側ポッティング材3Bの開口3aを被処理流体の導入口として処理する例を示したが、逆に、抜出口5Cから被処理流体を導入し、中空糸膜1を透過した透過流体を、中空糸膜1の内部を経て抜出口5Bより抜き出し、非透過流体を空間部7を経て封止端側ポッティング材3Bの開口3aから抜き出すようにしても良い。

【0024】本発明において、中空糸膜は、外径が0.5~2mm、内径が0.2~1.5mm程度の合成樹脂製の中空の糸であって、その表面に分離機能を有し、処理すべき物質を中空糸膜の内側と外側とに分離するものである。

【0025】中空糸膜を形成する合成樹脂としては特に限定されず、従来から中空糸膜の材質として用いられているので良く、例えば、ポリイミド系、ポリアミド系、ポリスルホン系、ポリアクリルニトリル系、ポリオレフィン系などが挙げられる。また、中空糸膜は、これらの樹脂よりもなるものの表面に適当なコーティング剤を施したものであっても良い。

【0026】ポッティング材の材質としては、通常、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの公知の熱硬化性樹脂が用いられるが、場合により熱可塑性樹脂を用いることもできる。

【0027】図1、2に示す中空糸膜モジュール10では、中空糸束2の形状を維持するために中実糸8よりも支持体を配設しているが、この支持体は必ずしも必要

とされず、中空糸束2の形状維持性が良いものであればなくても良い。しかしながら、一般には、中空糸束2の空間部7には流体の流出・入に伴い、内・外圧が発生し、中空糸束2の形状を維持しにくくなるので、中空糸束2の内周部及び外周部の少なくとも一方に支持体を配設することが望ましい。支持体は網の目状の筒などでも良いが、新たに形状、成型法等を検討することが少ないとから、図示の如く、中空糸膜と略同一外径で同一の材料よりなる中実糸8からなる簾状の支持体とするのが望ましい。この中実糸8は中空糸膜1と同一の材料でできているため、ポッティング材3に中空糸膜と同時に接着固定できる利点がある。

【0028】また、図1、2に示す中空糸膜モジュール10では、中空糸束2の略軸芯部に1個の空間部7が形成されているが、この空間部は1個に限らず、2個以上の複数個であっても良い。空間部を複数形成する場合には、各空間部に対応する開口をポッティング材に設ける必要がある。また、この場合、開口及び空間部の配置は、ポッティング材の盤面及び中空糸束の横断面の内部側の領域において、なるべく均等配置となるようにするのが好ましい。また、この場合には、各開口毎に流体の導入用配管又は抜き出し用配管を接続する。

【0029】中空糸束に形成される空間部の直径は大き過ぎると中空糸束容積当たりの中空糸膜数が少くなり、ひいては中空糸膜モジュール1本当たりの膜総面積が減少するため、中空糸膜モジュールの膜分離性能が低下する。このため、中空糸束に1個の空間部を設ける場合、空間部の直径は、中空糸束の外径の1/2以下、特に1/3以下とするのが好ましい。

【0030】一方、空間部の直径は小さ過ぎても本発明による十分な流体の滞留又は偏流防止効果が得られない。従って、中空糸束に1個の空間部を設ける場合、空間部の直径は中空糸束の外径の1/50以上、好ましくは1/20以上とするのが良い。なお、複数の空間部を設ける場合には、空間部の総断面積が上記一個の空間部を設ける場合の好適な外径から算出される断面積となるように設けるのが好ましい。

【0031】また、中空糸膜は、通常の場合、数100~数1000本を引き揃えて中空糸束とされるが、中空糸束への中空糸膜の配置密度は、中空糸膜モジュール1本当たりの膜面積を確保するために、(中空糸膜外径より算出される基準断面積)×(中空糸本数)÷(中空糸膜モジュール断面積)で算出される中空糸膜充填率が0.5以上、特に0.75以上となるようにするのが好ましい。

【0032】本発明の中空糸膜モジュールを製造するには、例えば、ポッティング材を注型する金型に、空間部及び開口に相当する抜きテープの付いた突起を予め配置した上で注型を行ない、硬化後、この突起を抜き取れば良い。

【0033】なお、本発明の中空糸膜モジュールの形状や大きさ等には特に制限はなく、図1、2に示す直線状のものの他、S字形やU字形に湾曲したものとすることもできる。

【0034】本発明の中空糸膜モジュール及び分離方法は、気-気分離、気-液分離、液-液分離又は浸透気化法、蒸気透過法による分離のいずれにも適用できるが、供給する流体が液体である分離方法、特に浸透気化法において極めて有効であり、とりわけ、水とアルコールの浸透気化法による分離に好適である。

【0035】

【作用】物質移動現象の観点から、中空糸膜モジュールの分離性能を向上させる方法について検討すると、中空糸膜表面での流体の一次側境膜を薄くすると良い。しかし、円筒状の中空糸膜表面での一次側境膜を薄くするためには、中空糸膜表面での流体線速度の確保が必要である。

【0036】まず、比較として、前記空間部を有していない図3に示すような中空糸膜モジュールについて、流体解析を実施したところ、中空糸束に平行に流れる速度成分は、偏りが激しく、中空糸束外周部に存在するが、中空糸束内部では殆ど存在しない。一方、中空糸束半径方向の速度成分は、前記空間部を有する本発明の中空糸膜モジュールに対して著しく小さいことが判明した。即ち、空間部を有していない中空糸膜モジュールでは、偏流に伴う流体更新の少ない中空糸膜領域が多く存在し、中空糸膜表面での流体線速度が確保できない。

【0037】一方、前記空間部を有する本発明の中空糸膜モジュールについて、流体解析を実施したところ、流体の流れは周辺の中空糸束の壁が抵抗体となっているため、中空糸束内部では中空糸束に平行に流れる速度成分は小さいが、断面半径方向の速度成分を中空糸束内部で均一に一定値以上の大きさで確保することができる。

【0038】即ち、中空糸束の内部に中空糸膜と平行に流体の導入又は抜き出しを行なうための空間部を設けることにより、周囲の中空糸束の内周壁が抵抗体となり、空間部から周辺に均一に流体が流出する、又は、周辺から均一に流体が空間部に流入し、流体の更新が容易となり、流体と中空糸膜との接触効率が向上し、中空糸膜モジュールの分離効率が向上する。

【0039】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をよ

り具体的に説明する。

【0040】実施例1

図1に示す中空糸膜モジュールを作製し、図2に示す構成とし、図4に示す装置にて水選択性膜による浸透気化法により分離テストを実施した。なお、図4において、21は原料タンク、22は原料ポンプ、23は予熱器、24は流量計、25は中空糸膜モジュールを内蔵した容器、26は凝縮器、27は凝縮液タンク、28は凝縮ポンプであり、原料タンク21内の被処理流体20は配管31より原料ポンプ22、予熱器23、流量計24を経て中空糸膜モジュール容器25に導入され、透過流体は配管32より抜き出され、凝縮器26、凝縮液タンク27、凝縮ポンプ28を経て、配管33により原料タンク21に返送される。また、中空糸膜モジュールの非透過流体は配管34より原料タンク21に返送される。

【0041】各部の仕様及び条件は次の通りである。

中空糸膜；大きさ=外径1.3×内径1.0mm

素材=ポリイミド樹脂

膜性能=透過水量 550g/m² hr

重量分率ベース分離比 10000以上

中空糸束；中空糸膜数=3000本

外径=86mm

空間部直径=12mm

ポッティング剤；エポキシ樹脂

流れ方向；空筒に流体供給

分離方法；水選択性膜による浸透気化法

分離対象流体；液体でイソプロピルアルコール/水=87/13重量%

液供給温度；80°C一定

二次側真空度；12Torr

分離対象流体の流量とモジュール効率との関係を図5及び表1に示す。なお、モジュール効率は下記式で定義される値である。

【0042】モジュール効率=(モジュール透過水量/膜性能透過水量)×100

また、円筒座標系流体解析（解析プログラム名；F1uent）を使用して、中空糸束内の流体の流速分布を解析し、中空糸束半径方向の速度成分及び中空糸束に平行に流れる速度成分とモジュール効率の相関について検討した。結果を図6及び表1に示す。

【0043】

【表1】

分離対象流体の流量 (1/h r)	流 体 線 速 度 (cm/sec)	モジュール効率 (%)
200	0.025	50
400	0.05	65
800	0.10	80

【0044】実施例2

実施例1において、中空糸膜モジュールへの流体の流入方向を逆とし、封止端側ポッティング材3Bの開口3aから非透過流体を抜き出すようにしたこと以外は同様にして分離テストを行ない、分離対象流体の流量とモジュール効率との関係を図5に示した。また、同様に流体解析を行なった。

【0045】比較例1

中空糸膜モジュールとして図3に示すものを用いたこと以外は実施例1と同様にして分離テストを行ない、分離対象流体の流量とモジュール効率との関係を図5に示した。また、同様に流体解析を行なった。

【0046】なお、中空糸膜モジュールの各部の仕様は下記の通りである。

中空糸膜；大きさ=外径1.3×内径1.0 mm

素材=ポリイミド樹脂

中空糸束；中空糸膜数=3000本

外径=86 mm

(糸束最外周に中実糸支持体配設)

ポッティング剤；エポキシ樹脂

図5より次のことが明らかである。即ち、分離対象流体の流量（供給液量）によって実施例1ではモジュール効率30～80%、実施例2ではモジュール効率25～75%、比較例1ではモジュール効率10～30%となり、空間部を有する本発明の中空糸膜モジュールによれば、空間部のない従来の中空糸膜モジュールよりも2.5～3倍も大きい透過水量を確保できる。

【0047】また、流体解析の結果から、比較例1の中空糸膜モジュールでは、中空糸束に平行に流れる速度成分は偏りが激しく、中空糸束外周部に存在するが、中空糸束内部では殆ど存在せず、また、中空糸束半径方向の速度成分は0.01 cm/sec未満と著しく小さいことが判明した。一方、実施例1の中空糸膜モジュールでは、図6に示す如く、中空糸束2内部では中空糸束2に平行に流れる速度成分は小さいが、断面半径方向の速度成分Vが中空糸束2内部で均一に一定値以上の大きさで

得られ、十分な流体線速度V_eが得られる。実施例2においても、実施例1の場合と流体線速度の絶対値が同じで、方向が逆になるのみであり、同様の結果が得られた。

【0048】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の中空糸膜モジュール及びそれを用いた分離方法によれば、気-気分離、気-液分離、液-液分離又は浸透気化法、蒸気透過法による流体の分離操作を行なう際に、中空糸束内部の流体の滞留又は偏流に伴う分離性能の低下を防止することができ、高い分離効率にて流体の分離を行なうことが可能とされる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の中空糸膜モジュールの一実施例を示す図であり、図1(a)は縦断面図、図1(b)は図1(a)のb-b線に沿う横断面図である。

【図2】図1に示す中空糸膜モジュールによる分離方法を示す断面図である。

【図3】従来の中空糸膜モジュールを示す断面図である。

【図4】実施例1、2及び比較例1で採用した分離装置の構成を示す系統図である。

【図5】実施例1、2及び比較例1で得られた結果を示すグラフである。

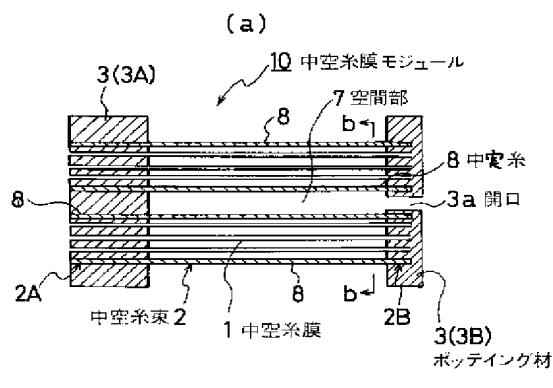
【図6】実施例1における流体解析による流体線速度成分を示す模式図である。

【図7】本発明の一実施方法を示す系統図である。

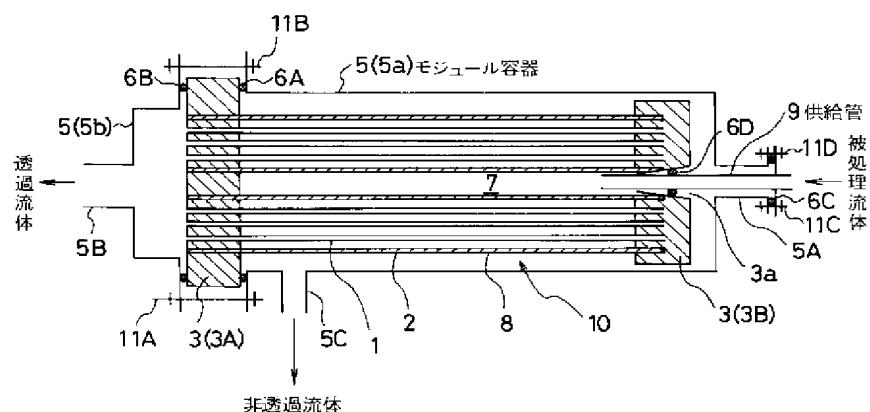
【符号の説明】

- 1 中空糸膜
- 2 中空糸束
- 3, 3A, 3B ポッティング材
- 3a 開口
- 5 モジュール容器
- 7 空間部
- 8 中実糸
- 10 中空糸膜モジュール

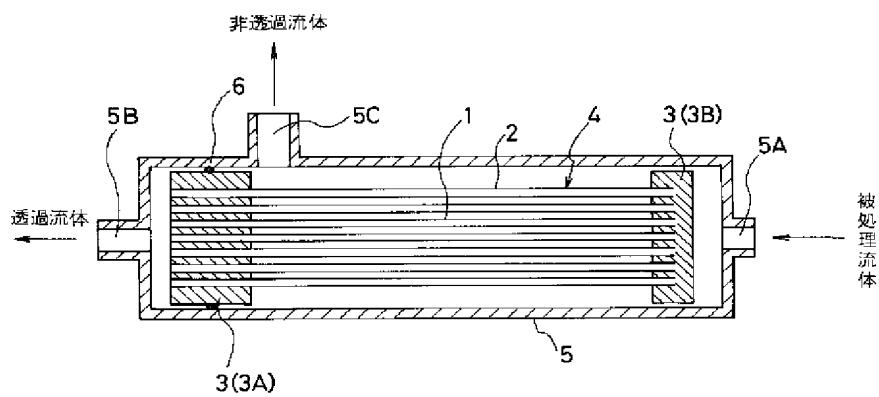
【図1】



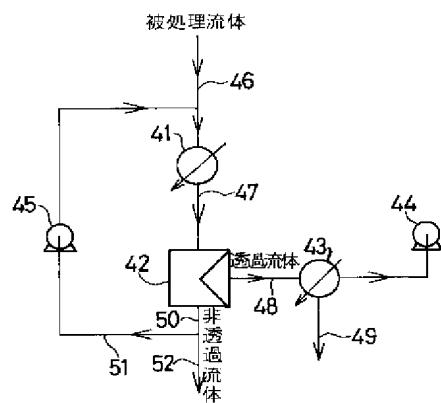
【图2】



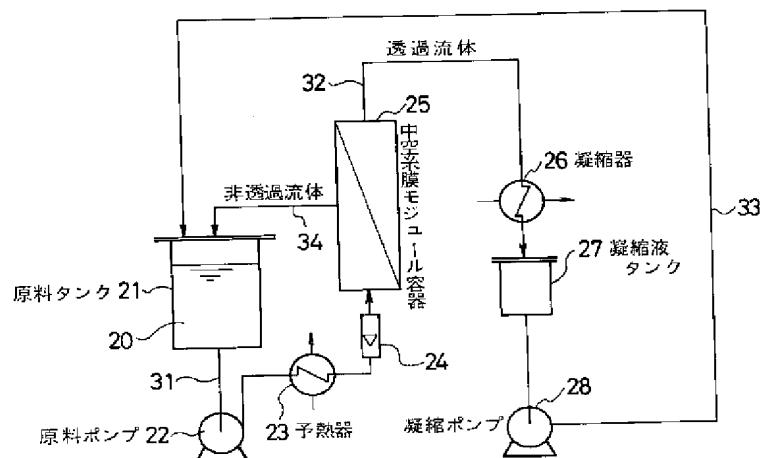
【図3】



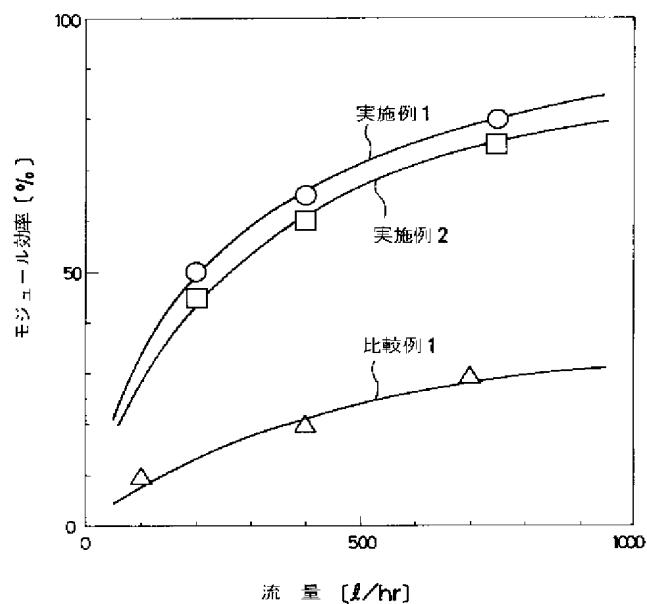
【図7】



【図4】



【図5】



【図6】

